

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-232492

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
B01F 3/08
G03F 7/004
G03F 7/023
H01L 21/027

(21)Application number : 09-034144

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1997

(72)Inventor : NITOME SATOSHI
ICHIKAWA KOJI

(54) MANUFACTURE OF RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance precision in feeding a novolak resin and a quinonediazido derivative photosensitive agent to prepare the resist composition and to elevate the dimensional precision of the resist pattern to be obtained from this composition.

SOLUTION: The photoresist composition is manufactured by preparing the organic solvent solution of the quinonediazido derivative photosensitive agent and mixing it with the novolak resin. An alkali-soluble low molecular weight phenol resin may be added to this composition and it is preferred to add to it in the form of an organic solvent solution and it is preferred to add the novolak resin in the form of an organic solvent solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3436045

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-232492

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022
B 0 1 F 3/08		B 0 1 F 3/08
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004
7/023	5 1 1	7/023
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30
		5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-34144

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 新留 剛

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72) 発明者 市川 幸司

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤を含有するレジスト組成物を製造するにあたり、材料の仕込み精度を向上させ、もってその組成物から得られるレジストパターンの寸法精度をも向上させる。

【解決手段】 キノンジアジド系感光剤を有機溶剤の溶液の形で用意し、これをノボラック樹脂と混合することにより、レジスト組成物を製造する。この組成物は、アルカリ可溶性の低分子量フェノール系添加剤を含有することができるが、このフェノール系添加剤も有機溶剤の溶液の形で用意するのが好ましく、またノボラック樹脂も有機溶剤の溶液の形で用意するのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ノボラック樹脂およびキノンジアジド系感光剤を溶剤に溶解してなるレジスト組成物を製造する方法であって、該キノンジアジド系感光剤を有機溶剤の溶液の形で用意し、これをノボラック樹脂と混合すること、を特徴とする、レジスト組成物の製造方法。

【請求項2】該レジスト組成物がさらにアルカリ可溶性の低分子量フェノール系添加剤を含有し、そして該フェノール系添加剤も有機溶剤の溶液の形で用意し、他の成分と混合する請求項1記載の方法。

【請求項3】該ノボラック樹脂も有機溶剤の溶液の形で用意する請求項1または2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として近紫外線や遠紫外線による半導体の微細加工などに用いられるポジ型フォトリソレジスト組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、フェノール性水酸基を有する化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化し、そのエステルを感光剤として含有するレジスト組成物からレジスト膜を形成して、半導体の微細加工に用いることは公知である。すなわち、キノンジアジド基を有する感光剤とノボラック樹脂を含有する組成物は、300～500nmの光照射により感光剤のキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ不溶の状態からアルカリ可溶の状態になることを利用して、この組成物はポジ型レジストとして用いられる。このポジ型レジストは、ネガ型レジストに比べて解像力に優れるという特徴を有することから、半導体用の各種集積回路の製作に利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポジ型フォトリソレジストは通常、その材料、特にキノンジアジド系の感光剤を粉体の形で仕込むことにより調製されている。このため、材料の仕込み精度（レジスト中の各材料の含有量の目標値ないし標準値に対し、実測値が隔たっている割合）が±0.5%程度となり、その変動に伴って、レジストパタ

ーンの寸法等にばらつきを生じることがある。そこで、これらの問題の解決、すなわち、寸法精度の向上や仕込み精度の向上が望まれていた。

【0004】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決して、ポジ型フォトリソレジストの原料仕込み精度を向上させ、これによって寸法精度を向上させ、集積回路の作製に適したレジスト組成物を製造することにある。

【0005】本発明者らは鋭意研究を行った結果、レジスト組成物を製造するにあたり、材料を溶液の形で仕込むことにより、材料の仕込み精度を向上させることができ、これによって寸法振れ等の性能悪化も防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

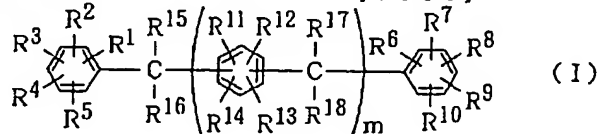
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、キノンジアジド系感光剤を有機溶剤の溶液の形で用意し、これをノボラック樹脂と混合することにより、レジスト組成物を製造する方法を提供するものである。ポジ型フォトリソレジスト組成物は、ノボラック樹脂およびキノンジアジド系感光剤に加えて、さらにアルカリ可溶性の低分子量フェノール系添加剤を含有することがあるが、このフェノール系添加剤も有機溶剤の溶液の形で用意し、仕込むのが好ましい。またノボラック樹脂も、有機溶剤の溶液の形で用意し、仕込むのが一層好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明により製造されるレジスト組成物は、ノボラック樹脂およびキノンジアジド系感光剤を含有するが、これら各成分の種類は特に限定されず、レジスト分野で通常用いられるものであることができる。

【0008】キノンジアジド系感光剤は通常、フェノール性水酸基を有する化合物とキノンジアジドスルホンハライドとの縮合反応によって製造される。縮合反応の原料となるフェノール性水酸基を有する化合物は、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも1個有するものであることができ、特にフェノール性水酸基を少なくとも2個有するものが好ましい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、次式(I)～(IV)で示されるものなどが挙げられる。

【0009】

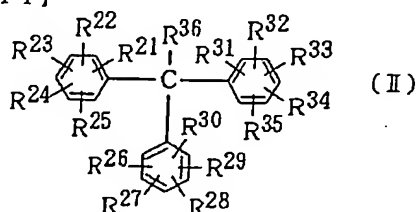


【0010】式中、mは0～4の数を表し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴のうちの一つ（ただし、m=0のときは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のうちの一つ）は水酸基を、残りは互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲ

ン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アラールキル、アルコキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニルアミノ、アルキルカルバモイル、アリールカルバモイル、アルキルスルファモイル、アリールスルファモイル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ホルミル、アルキルカルボニ

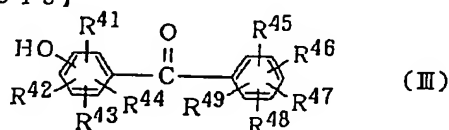
ル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシを表し、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は互いに独立に、水素、水酸基、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキルまたはアルコキシを表す；

[0011]



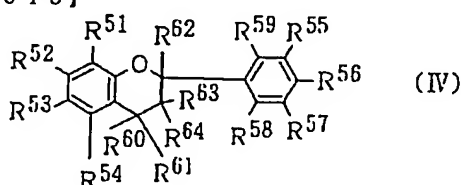
[0012] 式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} のうちの一つは水酸基を、残りは互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキル、アルコキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニルアミノ、アルキルカルバモイル、アリアルカルバモイル、アルキルスルファモイル、アリアルスルファモイル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ホルミル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシを表し、 R^{36} は水素、水酸基、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキルまたはアルコキシを表す；

[0013]



[0014] 式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} および R^{49} は互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキル、アルコキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニルアミノ、アルキルカルバモイル、アリアルカルバモイル、アルキルスルファモイル、アリアルスルファモイル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ホルミル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシを表す；

[0015]



[0016] 式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} および R^{57} のうち二つは水酸基を、残りは互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキル、アルコキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニルアミノ、アルキルカルバモイル、アリアルカルバモイル、アルキルスルファモイル、アリアルスルファモイル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ホルミル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシを表し、 R^{58} および R^{59} の一方は水酸基を、他方は水素、水酸基または炭素数 1~4 のアルキルを表し、 R^{60} および R^{61} の一方は、アルキル、アルケニル、シクロアルキルまたはアリアルを表し、 R^{60} および R^{61} の他方、 R^{62} 、 R^{63} ならびに R^{64} は互いに独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリアル、アラルキル、アルコキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニルアミノ、アルキルカルバモイル、アリアルカルバモイル、アルキルスルファモイル、アリアルスルファモイル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アリアルオキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシを表すか、または、 R^{60} と R^{61} が一緒になり、そして R^{62} と R^{63} が一緒になって、それぞれが結合する炭素原子とともに炭素数 5~8 のシクロアルカン環を形成する。

[0017] 上記式 (I) ~ (IV) において、ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などであることができ、炭素数の指定されていないアルキル（アルキルカルボニルなど、アルキルがさらに他の基に結合する場合を含む）およびアルコキシ（アルコキシカルボニルなど、アルコキシがさらに他の基に結合する場合を含む）は、炭素数 1~10 程度であることができ、シクロアルキルは炭素数 5~8 程度であることができ、そしてアルケニルは炭素数 2~10 程度であることができる。アリアル（アリアルカルバモイルなど、アリアルがさらに他の基に結合する場合を含む）は、典型的にはフェニルまたはナフチルであり、これらは水酸基または炭素数 1~4 程度のアルキルで置換されていてもよく、そしてアラルキルは、典型的には、ベンジルやフェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチルなどであり、これらの芳香環も水酸基または炭素数 1~4 程度のアルキルで置換されていてもよい。

[0018] 式 (1) に含まれる化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。

[0019] 4-(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)フェノール、2, 5-または 2, 6-ジメチル-4-(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)フェノール、2, 3, 5-または 2, 3, 6-トリメチル-4-(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)フェノール、

4-または3-(1-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェノール、4-または3-(1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェノール、4-または3-(1-(2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-メチルエチル)フェノール、4-(1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)レゾルシノール、4-(1-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)ピロガロール、4-(1-(2, 4-ジヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-1-メチルエチル)フェノール、

【0020】2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-または-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 3-ジヒドロキシ-4, 6-ビス[1-(4-または3-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-4, 6-ビス[1-(4-または3-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、

【0021】4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシ-2, 5-または-3, 5-ジメチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-4-メチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシ-3-または-2-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシ-3-または-2-メチルベンジル)-6-メチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシベンジル)-6-メチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-6-メチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシ-2, 5-または-3, 5-ジメチルベンジル)-6-メチルフェノール]、1-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、

【0022】2, 4-ビス[2-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2, 3, 6-トリメチルベンジル)-5-メチルベンジル]-3, 5, 6-トリメチルフェノール、

2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-3-または-2-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール、2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-(4-ヒドロキシベンジル)-5-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)フェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]など。

【0023】式(II)に含まれる化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。

【0024】4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3", 4, 4', 4"-テトラヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2", 3", 4, 4', 4"-ペンタヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2", 4, 4'-トリヒドロキシ-2, 2', 5, 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 2', 2"-トリヒドロキシ-4, 4', 5, 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジ-tert-ブチル-3", 4, 4', 4"-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジシクロヘキシル-3", 4, 4', 4"-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジイソプロピル-3", 4, 4', 4"-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジシクロヘキシル-2", 4, 4', 5"-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジイソプロピル-2", 4, 4', 5"-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、5, 5'-ジシクロヘキシル-

10

20

36

40

50

10

20

40

【００３１】本発明においては、キノンジアジド系感光剤を有機溶剤の溶液の形で用意し、その状態でノボラッ

ク樹脂と混合する。そのためには、上記のフェノール性水酸基を有する化合物とキノンジアジドスルホニルハライドとの縮合反応を有機溶媒中で行い、反応およびその後の中和で生成した脱ハロゲン化水素剤の塩を除去して、キノンジアジド系感光剤を当該有機溶媒の溶液として得る方法、縮合反応後に別の有機溶剤を加えて溶媒交換することにより、キノンジアジド系感光剤をこの後で加えた有機溶剤の溶液として得る方法などが採用できる。

【0032】また、このキノンジアジド系感光剤の有機溶剤溶液は、ノボラック樹脂と混合する前に、金属分やハロゲンイオンなどが除去されていることが望ましい。そのためには、キノンジアジド系感光剤を水と分離する有機溶剤溶液とし、水洗するのが好ましい。水洗は、キノンジアジド系感光剤の有機溶剤溶液を十分な量の水と混合し、攪拌後、分液することによって行うことができる。必要により、適当な量の水を用いた水洗を複数回繰り返すこともできる。フェノール性水酸基を有する化合物とキノンジアジドスルホニルハライドとの縮合反応を水と分離する有機溶媒で行った場合は、中和後、脱ハロゲン化水素剤の塩を濾過等により除去し、次いで水を加えて攪拌することにより、水洗が行われる。また、フェノール性水酸基を有する化合物とキノンジアジドスルホニルハライドとの縮合反応を水と混和する有機溶媒で行った場合は、中和後、脱ハロゲン化水素剤の塩を濾過等により除去し、次いで水と分離する有機溶剤および水を加えて攪拌し、分液することにより、この水と分離する有機溶剤中にキノンジアジド系感光剤を抽出して溶媒交換するとともに水洗する方法が採用できる。

【0033】キノンジアジド系感光剤を溶かす有機溶剤は、レジスト組成物の溶剤となるもの、例えば、水と分離するケトン類やグリコールエーテルエステル類などであるのが好ましい。水洗、分液により、キノンジアジド系感光剤の有機溶剤溶液が得られるが、その後、溶液中に含まれる水分を除去するため、またレジスト組成物を製造するのに必要な濃度とするため、一般には濃縮を行うのが好ましい。

【0034】レジスト組成物のもう一つの成分であるノボラック樹脂は、通常、フェノール系化合物とアルデヒドとを、酸触媒の存在下で縮合させることにより得られる。ノボラック樹脂の原料となるフェノール系化合物としては、例えば、*o*-、*m*-または*p*-クレゾール、2, 5-, 3, 5-または3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、*t*-ブチルヒドロキノンなどが挙げられる。また、ノボラック樹脂のもう一方の原料であるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサールのような脂肪族アルデヒド類、および、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドのような芳香族アルデヒド類が挙げられる。

【0035】これらフェノール系化合物の1種または2種以上と、アルデヒドの1種または2種以上とを、酸触媒の存在下で縮合させることにより、ノボラック樹脂が得られる。酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸のような無機酸、シュウ酸、酢酸、*p*-トルエンスルホン酸のような有機酸、酢酸亜鉛のような二価金属塩などが用いられる。縮合反応は常法に従って行うことができ、例えば、60~120℃の範囲の温度で2~30時間程度行われる。また、反応はバルクで行っても、適当な溶媒中で行ってもよい。得られるノボラック樹脂は、例えば分別などの操作を施して、そのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)(UV254nmの検出器を使用)によるパターンにおいて、ポリスチレン換算分子量で900以下の成分の面積比が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下、さらには20%以下となるようにしておくのが好ましい。

【0036】本発明では、このノボラック樹脂も、有機溶剤の溶液の形で用意し、前記のキノンジアジド系感光剤の有機溶剤溶液と混合するのが好ましい。ノボラック樹脂を溶かす有機溶剤も、レジスト組成物の溶剤となるものであるのが好ましい。ノボラック樹脂に前述のような分別操作を施した場合は、その後所望により溶媒交換の操作を施すことにより、任意の有機溶剤の溶液としてノボラック樹脂を得ることができる。

【0037】本発明ではまた、レジスト組成物に、分子量900以下でアルカリ可溶性の低分子量フェノール系添加剤、例えば、分子内にフェノール性水酸基を少なくとも2個有する多価フェノール化合物を配合することができる。このような低分子量フェノール系添加剤を配合する場合は、この添加剤も、有機溶剤の溶液の形で用意し、前記のノボラック樹脂および有機溶剤溶液の形で用意されたキノンジアジド系感光剤と混合するのが好ましい。例えば、固体の形で用意された添加剤は、適当な有機溶剤に溶解することにより、溶液の形にすることができる。ここで用いる有機溶剤も、レジスト組成物の溶剤となるものであるのが好ましい。

【0038】レジスト組成物の溶剤は、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発したあとに均一で平滑な塗膜を与えるものがよい。このような溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、シクロヘキサノンや2-ヘプタノンのようなケトン類、酢酸*n*-アミルのようなエステル類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。また必要に応じて、乳酸エチルやγ-ブチロラクトンのような水と混和する有機溶剤を少量含有することもできる。

【0039】有機溶剤の溶液の形で用意されたキノンジ

アジド系感光剤は、ノボラック樹脂および必要ならば追加の溶剤、さらには所望に応じて用いられる低分子量フェノール系添加剤などと混合することにより、レジスト組成物となる。こうして調製されたレジスト組成物はまた、必要に応じてその他の成分、例えば染料や、ノボラック樹脂以外の樹脂などを添加物として少量含有することもできる。

【0040】本発明により製造されるレジスト組成物において、各成分の組成割合は特に限定されず、この分野で通常採用されている値であることができる。その組成割合は、キノンジアジド系感光剤の種類、低分子量フェノール系添加剤の有無などによっても変化するが、一般には、レジスト組成物の全固形分量を基準に、ノボラック樹脂は50重量%以上であり、キノンジアジド系感光剤は10～50重量%程度の範囲であり、また低分子量フェノール系添加剤を用いる場合は3～40重量%程度である。

【0041】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中の部および濃度表示は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0042】参考例（ノボラック樹脂の製造）

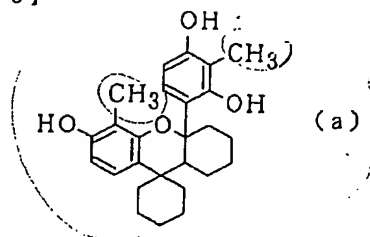
四つロフラスコに、m-クレゾール148.5部、p-クレゾール121.5部、メチルイソブチルケトン252部、10%シュウ酸水溶液37.0部および90%酢酸水溶液84.8部を仕込み、100℃の油浴で加熱撹拌しながら、37.0%ホルマリン129.5部を40分かけて滴下し、その後さらに15時間反応させた。次に水洗脱水して、ノボラック樹脂を42.3%含有するメチルイソブチルケトン溶液466部を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4,300であった。

【0043】この溶液450部を底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン909.6部およびn-ヘプタン996.1部を加えて、60℃で30分間撹拌したあと、静置し、分液した。分液で得られた下層のマスに、2-ヘプタノンを380部加え、メチルイソブチルケトンおよびn-ヘプタンをエバポレーターにより除去して、ノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は9,000であり、ポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は、全パターン面積に対して14%であった。

【0044】調製例1（感光剤溶液の製造）

下式(a)

【0045】

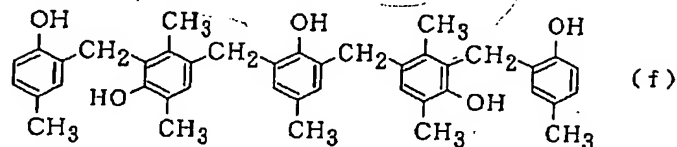
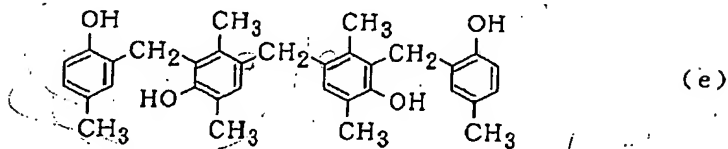
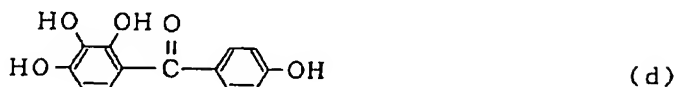
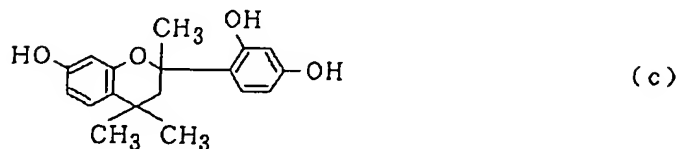
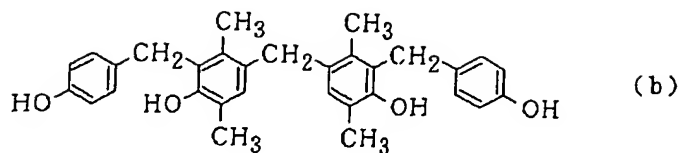


【0046】の構造を有する4-(1', 2', 3', 4', 4' a, 9' a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'-a-イル)-2-メチルレゾルシノール1モルと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2モルを、ジオキサン4.72リットルに完溶させ、その溶液にトリエチルアミン2.4モルを滴下し、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドが検出されなくなるまで反応させた。反応終了後、酢酸0.6モルを添加して1時間撹拌し、次いで、沈殿物（アミンの塩）を濾過した。濾液に2-ヘプタノン6リットルとイオン交換水3リットルを加えて洗浄し、金属分や塩素イオンを除く処理を行った。分液後、2-ヘプタノン層を取り出し、固形分が約20%になるまで濃縮して、感光剤の2-ヘプタノン溶液を得た。

【0047】調製例2～6（別の感光剤溶液の製造）

調製例1で用いた式(a)の化合物に代えて、それぞれ下式の構造を有する4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]（下式(b)：調製例2）、2, 4, 4'-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン（下式(c)：調製例3）、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン（下式(d)：調製例4）、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]（下式(e)：調製例5）または2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール（下式(f)：調製例6）を同モル量ずつ用いた以外は、調製例1と同様の操作を行って、それぞれの感光剤を約20%濃度で含む2-ヘプタノン溶液を得た。

【0048】



【0049】調製例7（別の方法による感光剤溶液の製造）

調製例1で用いたのと同じ4-(1', 2', 3', 4', 4' a, 9' a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'-a-イル)-2-メチルレゾルシノール1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2モルを、2-ヘプタノン4リットルに完溶させ、その溶液にトリエチルアミン2.4モルを滴下し、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドが検出されなくなるまで反応させた。反応終了後、酢酸0.6モルを添加して1時間攪拌し、次いで沈殿物（アミンの塩）を濾過した。濾液にイオン交換水3リットルを加えて洗浄し、金属分や塩素イオンを除く処理を行った。分液後、2-ヘプタノン層を固形分が約20%になるまで濃縮して、調製例1で得られたのと同様の感光剤の2-ヘプタノン溶液を得た。

【0050】調製例8～12（別の感光剤溶液の製造）
調製例7で用いた4-(1', 2', 3', 4', 4' a, 9' a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'-a-イル)-2-メチルレゾルシノールに代えて、それぞれ調製例2～6で用いたのと同じ4, 4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]（調製例8）、2, 4, 4'-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラ

バン（調製例9）、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン（調製例10）、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]（調製例11）、または2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール（調製例12）を同モル量ずつ用いた以外は、調製例7と同様の操作を行って、それぞれ調製例2～6で得られたのと同様の感光剤を約20%濃度で含む2-ヘプタノン溶液を得た。

【0051】調製例13（比較：粉体感光剤の製造）

調製例1で用いたのと同じ4-(1', 2', 3', 4', 4' a, 9' a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'-a-イル)-2-メチルレゾルシノール1モルと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2モルを、ジオキサン4.72リットルに完溶させ、その溶液にトリエチルアミン2.4モルを滴下し、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドが検出されなくなるまで反応させた。反応終了後、酢酸0.6モルを添加して1時間攪拌し、次いで沈殿物（アミンの塩）を濾過した。濾液を1%酢酸水溶液に投入して析出物を濾過し、この濾過物をイオン交換水でよく洗浄し、金属分や塩素イオンを除く処理を行った。これを乾燥することにより、粉体の感光剤を得た。

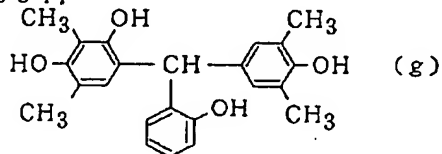
【0052】調製例14～18（比較：別の粉体感光剤の製造）

調製例13で用いた4-（1'，2'，3'，4'，4'a，9'a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシ-5'-メチルスピロ〔シクロヘキサン-1，9'-キサンテン〕-4'a-イル）-2-メチルレゾルシノールに代えて、それぞれ調製例2～6で用いたのと同じ、4，4'-メチレンビス〔2-（4-ヒドロキシベンジル）-3，6-ジメチルフェノール〕（調製例14）、2，4，4-トリメチル-2'，4'，7-トリヒドロキシフラバン（調製例15）、2，3，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン（調製例16）、4，4'-メチレンビス〔2-（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-3，6-ジメチルフェノール〕（調製例17）、または2，6-ビス〔4-ヒドロキシ-3-（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-2，5-ジメチルベンジル〕-4-メチルフェノール（調製例18）を同モル量ずつ用いた以外は、調製例13と同様の操作を行って、それぞれの感光剤を粉体の形で得た。

【0053】調製例19（フェノール系添加剤溶液の製造）

メタノール400g中に2，6-キシレノール2.5モルとサリチルアルデヒド1モルを含む溶液に、p-トルエンスルホン酸を0.2モル仕込み、サリチルアルデヒドが検出されなくなるまで攪拌した。反応終了後、イオン交換水を200g加え、結晶を十分に析出させたあと濾過した。濾過物を60%メタノール水溶液でリンスしたあと、2-ヘプタノン500gに溶解し、イオン交換水で洗浄して金属分の除去を行った。次に、水が0.1%以下となるように、濃縮および2-ヘプタノンの仕込みを繰り返して、最終的に反応生成物の濃度が25%になるように調整した。このようにして、下式(g)の構造を有する4，4'-（2-ヒドロキシベンジリデン）ジ-2，6-キシレノールの2-ヘプタノン溶液を得た。

【0054】

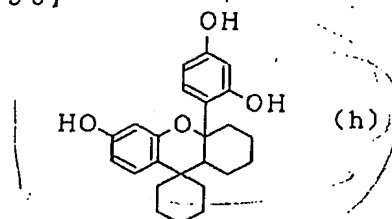


【0055】調製例20（別のフェノール系添加剤溶液の製造）

出発物質をレゾルシノール1.2モルとシクロヘキサノン1モルに変えた以外は調製例19と同様の操作を施し

て、下式(h)の構造を有する4-（1'，2'，3'，4'，4'a，9'a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシスピロ〔シクロヘキサン-1，9'-キサンテン〕-4'a-イル）レゾルシノールを25%含有する2-ヘプタノン溶液を得た。

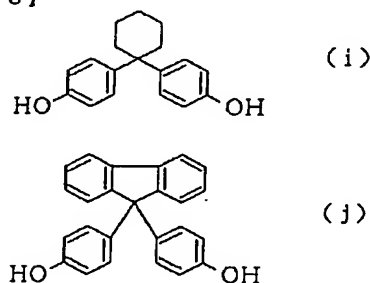
【0056】



【0057】調製例21および22（別のフェノール系添加剤溶液の製造）

それぞれ下式(i)または(j)の構造を有する市販の1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（調製例21）または9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（調製例22）を2-ヘプタノンに溶解し、水洗以降は調製例19と同様の操作を施して、それぞれの化合物を25%含有する2-ヘプタノン溶液を得た。

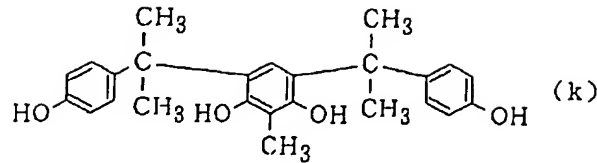
【0058】



【0059】調製例23（別のフェノール系添加剤溶液の製造）

トルエン400g中にp-イソプロベニルフェノール2.1モルと2-メチルレゾルシノール1モルを含む混合液に、1%塩酸水溶液0.02モルを投入し、40℃で2時間攪拌した。反応終了後、固体を濾過し、トルエンでリンスしたあと、2-ヘプタノンに溶解した。水洗以降は調製例19と同様の操作を施して、下式(k)の構造を有する4，6-ビス〔1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル〕-2-メチルレゾルシノールを25%含有する2-ヘプタノン溶液を得た。

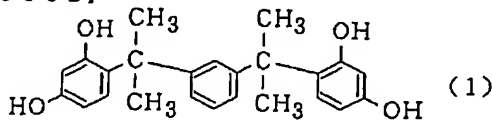
【0060】



【0061】調製例24 (別のフェノール系添加剤溶液の製造)

出発物質をレゾルシノール2.1モルと2, 2'-m-フェニレンビス(2-プロパノール) 1モルに変えた以外は、調製例23と同様の操作を施して、下式(1)の構造を有する1, 3-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンを25%含有する2-ヘプタノン溶液を得た。

【0062】



【0063】調製例25 (比較: 粉体フェノール系添加剤の製造)

メタノール400g中に2, 6-キシレノール2.5モルとサリチルアルデヒド1モルを含む溶液に、p-トルエンスルホン酸を0.2モル仕込み、サリチルアルデヒドが検出されなくなるまで攪拌した。反応終了後、イオン交換水を200g加え、結晶を十分に析出させたあとと濾過した。濾過物を60%メタノール水溶液でリンスしたあと、酢酸エチル200gとトルエン500gの混合液に溶解し、イオン交換水で洗浄して金属分の除去を行った。酢酸エチル濃度が5%以下になるまで濃縮後、トルエンを留去分だけ加えて十分に結晶を析出させ、濾過した。この濾過物を乾燥して、前記式(g)の構造を有する4, 4'-(2-ヒドロキシベンジリデン)ジ-2, 6-キシレノールを粉体として得た。

【0064】調製例26 (比較: 別の粉体フェノール系添加剤の製造)

出発物質をレゾルシノール1.2モルとシクロヘキサノン1モルに変えた以外は調製例25と同様の操作を施して、前記式(h)の構造を有する4-(1', 2', 3', 4', 4'a, 9'a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'a-イル)レゾルシノールを粉体として得た。

【0065】調製例27 (比較: 別の粉体フェノール系添加剤の製造)

トルエン400g中にp-イソプロペニルフェノール2.1モルと2-メチルレゾルシノール1モルを含む混合液に、1%塩酸水溶液0.02モルを投入し、40℃で2時間攪拌した。反応終了後、固体を濾過し、トルエンでリンスしたあと、酢酸エチル200gとトルエン500gの混合液に溶解し、イオン交換水で洗浄して金属分の

除去を行った。酢酸エチル濃度が5%以下になるまで濃縮後、トルエンを留去分だけ加えて十分に結晶を析出させ、濾過した。この濾過物を乾燥して、前記式(k)の構造を有する4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-2-メチルレゾルシノールを粉体として得た。

【0066】調製例28 (比較: 別の粉体フェノール系添加剤の製造)

出発物質をレゾルシノール2.1モルと2, 2'-m-フェニレンビス(2-プロパノール) 1モルに変えた以外は、調製例27と同様の操作を施して、前記式(1)の構造を有する1, 3-ビス[1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンを粉体として得た。

【0067】実施例

調製例5で得られた前記式(e)の構造を有する4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルペンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]のキノンジアジドスルホン酸エステルの溶液を固形分換算で7部、調製例20で得られた前記式(h)の構造を有する4-(1', 2', 3', 4', 4'a, 9'a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキスピロ[シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン]-4'a-イル)レゾルシノールの溶液を固形分換算で3.1部、調製例21で得られた前記式(i)の構造を有する1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンの溶液を固形分換算で1.1部、および2-ヘプタノンを仕込み、その後参考例で得られた重量平均分子量9,000のノボラック樹脂の溶液を固形分換算で10.13部仕込んで攪拌した。2-ヘプタノンは合計で60部となるように調整した。均一化後、精密濾過して、ポジ型フォトレジストを得た。

【0068】以上の操作を数回繰り返して、基本的に同じポジ型フォトレジストを複数ロット製造した。それぞれのロットのものをシリコンウェハーに塗布し、乾燥後所定のマスクを介して露光し、アルカリ現像液で現像して、ポジ型パターンを形成した。その結果、それぞれのロットから得られたポジ型パターンは、寸法が0.35±0.015μmの規格内に収まっていた。また原料の仕込み精度は、目標値に対して±0.15%以内に抑えることができた。

【0069】調製例1~12および19~24で得られた各成分を用いて種々に組み合わせた場合にも、上記実施例とほぼ同様の結果が得られ、改善の効果が認められた。

【0070】比較例

調製例 17 で得られた前記式(e) の構造を有する 4, 4'-メチレンビス [2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -3, 6-ジメチルフェノール] のキノンジアジドスルホン酸エステル (粉体) を 7 部、調製例 26 で得られた前記式(h) の構造を有する 4-(1', 2', 3', 4', 4'-a, 9'-a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシスピロ [シクロヘキサン-1, 9'-キサンテン] -4'-a-イル) レゾルシノール (粉体) を 3.1 部、市販の前記式(i) の構造を有する 1, 1'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (粉体) を 1.1 部および 2-ヘプタノン を仕込み、その後参考例で得られた重量平均分子量 9,000 のノボラック樹脂の溶液を固形分換算で 10.13 部仕込んで攪拌した。2-ヘプタノンは合計で 60 部となるように調整した。均一化後、精密濾過して、ポジ型フォトレジストを得た。

【0071】以上の操作を数回繰り返して、基本的に同じポジ型フォトレジストを複数ロット製造した。それぞれのロットのものをシリコンウェハーに塗布し、乾燥後所定のマスクを介して露光し、アルカリ現像液で現像して、ポジ型パターンを形成した。その結果、それぞれのロットから得られたポジ型パターンは、寸法が $0.35 \pm 0.02 \mu\text{m}$ に分布していた。また原料の仕込み精度は、目標値に対して $\pm 0.5\%$ であった。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、ポジ型フォトレジストの原料の仕込み精度を向上させることができ、それから形成されるレジストパターンの寸法精度も向上させることができる。したがって本発明の方法は、精度の要求されるポジ型フォトレジストの製造、さらにはそれを用いたレジストパターンの形成に特に有用である。